



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 100 36 940 A 1

(51) Int. Cl. 7:

H01L 33/00

// C09K 11/08

(21) Aktenzeichen: 100 36 940.5
(22) Anmeldetag: 28. 7. 2000
(23) Offenlegungstag: 7. 2. 2002

(71) Anmelder:

Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH, 81543 München, DE; OSRAM Opto Semiconductors GmbH & Co. oHG, 93049 Regensburg, DE

(74) Vertreter:

Pokorny, G., Rechtsanw., 81543 München

(72) Erfinder:

Bokor, Dieter, 82024 Taufkirchen, DE; Ellens, Andries, Dr., 81735 München, DE; Huber, Günter, 85276 Pfaffenhofen, DE; Zwaschka, Franz, Dr., 85737 Ismaning, DE; Kobusch, Manfred, 81739 München, DE; Jermann, Frank, Dr., 81739 München, DE; Ostertag, Michael, Dr., 81549 München, DE; Rossner, Wolfgang, Dr., 83607 Holzkirchen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Lumineszenz-Konversions-LED

(57) Lumineszenz-Konversions-LED, die primär Strahlung im Bereich zwischen 370 bis 430 nm des optischen Spektralbereichs emittiert (Peakwellenlänge), wobei diese Strahlung unter Zuhilfenahme eines Leuchtstoffs aus einer der drei Tabellen in längerwellige Strahlung konvertiert wird.

DE 100 36 940 A 1

DE 100 36 940 A 1

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung geht aus von einer Lumineszenz-Konversions-LED gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich insbesondere um eine im Sichtbaren oder Weißen emittierenden Lumineszenz-Konversions-LED auf der Basis einer primär im nahen UV emittierenden LED.

Stand der Technik

[0002] LEDs, die weißes Licht abgeben, werden derzeit vorwiegend durch die Kombination einer im Blauen bei etwa 460 nm emittierenden Ga(In)N-LED und eines gelb emittierenden YAG:Ce³⁺-Leuchtstoffs erzeugt (US 5 998 925 und EP 862 794). Allerdings sind diese Weißlicht-LEDs für Zwecke der Allgemeinbeleuchtung wegen ihrer schlechten Farbwiedergabe aufgrund fehlender Farbkomponenten (vor allem der Rot-Komponente) nur eingeschränkt zu gebrauchen. Statt dessen wird auch versucht, primär blau emittierende LEDs mit mehreren Leuchtstoffen zu kombinieren um die Farbwiedergabe zu verbessern, siehe WO 00/33389 und WO 00/33390.

[0003] Grundsätzlich ist außerdem bekannt, weiß emittierende LEDs auch mit sogenannten organischen LEDs zu realisieren oder durch Zusammenschalten monochromer LEDs mit entsprechender Farbmischung. Meist wird eine UV LED (Emissionsmaximum zwischen 300 und 370 nm) verwendet, die mittels mehrerer Leuchtstoffe, meist drei, die im roten, grünen und blauen Spektralbereich emittieren (RGB-Mischung) in weißes Licht umgewandelt werden (WO 98 39 805, WO 98 39 807 und WO 97 48 138). Als blaue Komponente sind als anorganische Leuchtstoffe BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ oder ZnS:Ag⁺ bekannt; als blaugrüne Komponente ZnS:Cu⁺, oder (Zn,Cd)S:Cu⁺, oder ZnS:(Al,Cu)⁺; als rote Komponente Y₂O₂S:Eu²⁺. Außerdem wird eine Reihe organischer Leuchtstoffe empfohlen.

[0004] Dieser Stand der Technik hat einige bedeutende Nachteile hinsichtlich der Energieeffizienz der Leuchtstoffe und/oder der Stabilität der Leuchtstoffe und/oder Beschränkungen hinsichtlich der geometrischen Dimensionen.

[0005] Für weiß emittierende Quellen von hoher Lichtqualität mit kleinen Dimensionen oder als Hintergrundbeleuchtung von z. B. LCDs sind Leuchtstofflampen und Glühlampen wenig geeignet. OLEDs sind dazu zwar besser geeignet, allerdings ist die UV-Beständigkeit von organischen Leuchtstoffen im Vergleich zu anorganische Leuchtstoffen schlechter. Außerdem sind die Herstellkosten höher. Blaue LEDs mit dem Leuchtstoff YAG:Ce³⁺ (und davon abgeleiteten Granaten) sind prinzipiell ebenfalls geeignet, jedoch bestehen Nachteile in der Farboreinstellung: Nur in beschränkter Weise kann der Farbort derart gewählt werden, dass weißes Licht entsteht, das eine gute Farbwiedergabe ermöglicht, da der weiße Farbeindruck primär durch die Mischung blauen LED-Lichtes und gelben Leuchtstoff-Lichtes entsteht. Der Nachteil von Leuchtstofflampen und UV-(O)LEDs besteht darin, dass UV-Energie in sichtbares Licht mit einer schlechten Energieeffizienz umgewandelt wird: UV-Strahlung (in Leuchtstofflampen 254 und 365 nm; in UV LEDs 300–370 nm) einer Wellenlänge von z. B. 254 nm wird umgewandelt in Licht mit einer Wellenlänge von 450–650 nm. Das bedeutet einen Energieverlust von 40 bis 60% bei einer theoretischen Quanteneffizienz von 100%.

[0006] Organische Leuchtstoffe sind im allgemeinen schwieriger herzustellen als anorganische Leuchtstoffe, und sind darüber hinaus im allgemeinen zu instabil, um in Lichtquellen hoher Lebensdauer (z. B. über 30.000 Stunden) ein-

gesetzt werden zu können.

Darstellung der Erfindung

5 [0007] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Lumineszenz-Konversions-LED gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, die sich durch hohe Effizienz auszeichnet.

10 [0008] Diese Aufgaben werden durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

15 [0009] Die Erfindung ist besonders vorteilhaft im Zusammenhang mit der Entwicklung einer im Sichtbaren bzw. Weißen emittierenden LED. Diese LED kann hergestellt werden durch Kombination einer im nahen UV oder sehr kurzwelligem blaues Licht (hier zusammenfassend als "kurzwellig" bezeichnet) emittierenden LED mit einer Emissionswellenlänge zwischen 370 und 430 nm und mindestens einem der unten angeführten Leuchtstoffe, der die Strahlung der LED ganz oder teilweise absorbiert und selbst in Spektralbereichen emittiert, deren additive Mischung mit dem Licht der LED und/oder anderen Farbstoffe weißes Licht mit guter Farbwiedergabe oder Licht mit einem gewünschten Farbort ergibt. Je nach Anwendung kann ein einziger Leuchtstoff mit den erfundungsgemäßen Eigenschaften ausreichen. Evtl. kann er auch mit einem oder mehreren anderen erfundungsgemäßen Leuchtstoffen oder Leuchtstoffen anderer Klassen, beispielsweise vom Typ YAG:Ce, kombiniert werden. Das blaue Licht der LED ist hier nicht direkt nutzbar, im Gegensatz zum Stand der Technik, der längerwelliges Blau (430 bis 480 nm) verwendet, sondern eignet sich nur zur primären Anregung der Leuchtstoffe.

25 [0010] Eine primäre Strahlungsquelle, deren Emission viel näher an der Wellenlänge liegt, bei der die Leuchtstoffe emittieren, kann die Energieeffizienz erheblich steigern. Bei einer Quelle, die bei 400 nm emittiert, reduziert sich zum Beispiel der Verlust schon auf 12 bis 39%.

30 [0011] Das technische Problem liegt in der Entwicklung und Produktion ausreichend effizienter Leuchtstoffe, die im spektralen Bereich zwischen 370 nm und 430 nm anregbar sind und gleichzeitig ein passendes Emissionsverhalten zeigen.

35 [0012] Um eine farbige oder weiße LED zu realisieren, wird ein erfundungsgemäßer Leuchtstoff, evtl. in Verbindung mit einem oder mehreren anderen Leuchtstoffen mit einem möglichst transparenten Bindemittel kombiniert (EP 862 794). Der Leuchtstoff absorbiert das Licht der UV/Blau-Licht emittierenden LED ganz oder teilweise und emittiert es in anderen Spektralbereichen wieder breitbandig, so dass eine Gesamtemission mit gewünschtem Farbort entsteht. Bisher gibt es kaum Leuchtstoffe, die diese Anforderungen so gut erfüllen wie die hier beschriebenen Leuchtstoffe. Sie zeigen eine hohe Quanteneffizienz (um 70%) und gleichzeitig eine spektrale Emission, die aufgrund der Empfindlichkeit des Auges als hell empfunden wird. Der Farbort lässt sich in einem weiten Bereich einstellen. Zu den Vorteilen dieser Leuchtstoffe zählen außerdem seine relativ leichte, umweltschonende Herstellbarkeit, seine Ungiftigkeit und seine relativ hohe chemische Stabilität.

40 [0013] Die Erfindung betrifft insbesondere eine Lumineszenz-Konversions-LED (light emitting diode), die besondere spezifisch gewünschte Farbtöne erzeugt (beispielsweise Magenta) oder die beispielsweise weißes Licht erzeugt, indem eine primär UV emittierende Strahlung mittels mehrerer Leuchtstoffe in Weiß konvertiert wird: entweder durch Mischung der sekundären Strahlung eines blau und gelb emittierenden Leuchtstoffs oder insbesondere durch

RGB-Mischung aus drei Leuchtstoffen die rot, grün und blau emittieren. Für besonders hohe Anforderungen an die Farbwiedergabe können auch mehr als drei Leuchtstoffe kombiniert werden. Zu diesem Zweck kann auch einer der erfundungsgemäß eingesetzten Leuchtstoffe mit anderen, bereits für diese Verwendung bekannten Leuchtstoffen wie beispielsweise SrS:Eu oder YAG:Ce kombiniert werden.

[0014] Als primär kurzwellig emittierende LED eignet sich insbesondere eine Ga_(In,Al)N-LED, aber auch jeder andere Weg zur Erzeugung einer kurzweligen LED mit einer primären Emission im Bereich 370 bis 430 nm.

[0015] Die Erfahrung erweitert die spektrale Emissionscharakteristik von LEDs indem über den gegenwärtige Kenntnisstand hinaus weitere Leuchtstoffe und deren Mischungen Anwendung finden (siehe Tab. 1 bis 3). Dabei kann die Auswahl der angewendeten Leuchtstoffe und Mischungen hiervom so getroffen werden, das neben farbechten Weiß auch andere Mischfarben mit breitbandiger Emission erzeugt werden. Generell wird das emittierte Licht der LED von der Mischung, die Leuchtstoffe enthält, absorbiert. Diese Mischung ist entweder direkt auf der LED aufgebracht oder in einem Harz oder Silikon dispergiert oder aufgebracht auf einer transparenten Scheibe über einer LED oder aufgebracht auf einer transparenten Scheibe über mehreren LEDs.

[0016] Der erforderliche Schritt besteht darin, dass durch die Verwendung von LEDs mit Emissionswellenlängen zwischen 370 und 430 nm (unsichtbar oder kaum sichtbares tiefblau) und die Verwendung von Leuchtstoffen, die unten aufgelistet sind, eine verbesserte spektrale Anpassung der LED-Emission ermöglicht wird und beliebige Farbtöne einstellbar werden, mit einer höheren Energieeffizienz als mit den konventionellen LEDs.

[0017] Anorganische Leuchtstoffe, die relativ langweilig anregbar sind, sind derzeit kaum bekannt. Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, dass es eine Anzahl von anorganischen Leuchtstoffen gibt, die geeignet sind, um mit Strahlung einer Peak-Emissions-Wellenlänge von 370–430 nm noch effizient angeregt zu werden. Typische Halbwertsbreiten liegen bei 25 nm bis 50 nm. Die Absorption der Leuchtstoffe kann durch die gewählten Strukturparameter und chemische Zusammensetzung gesteuert werden. Solche Leuchtstoffe haben alle eine relativ kleine Bandlücke (typisch etwa 3 eV) oder sie haben ein starkes Kristallfeld für das Ion, welches das von der LED emittierte UV/Blau-Licht um 400 nm absorbiert.

[0018] Abhängig von der gewählten Lumineszenzwellenlänge der LED (370–430 nm) und abhängig von der gewünschten Farbwiedergabe und/oder dem gewünschten Farbton können bestimmte Kombinationen von Leuchtstoffen in der Leuchtstoffmischung gewählt werden. Die am besten geeignete Leuchtstoffmischung ist somit vom gewählten Ziel (Farbwiedergabe, Farbton, Farbtemperatur) und der vorhandenen LED-Emissionswellenlänge abhängig.

[0019] Jeder Leuchtstoff, der die oben erwähnten Bedingungen erfüllt, ist im Prinzip geeignet für die Anwendung. Leuchtstoffe, die effizient emittieren und im Gebiet von 370–430 nm effizient anregbar oder zumindest teilweise anregbar sind, sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. Tab. 1 beschreibt geeignete blaue Leuchtstoffe, Tab. 2 geeignete grüne Leuchtstoffe und Tab. 3 geeignete rote Leuchtstoffe. Damit ist es erstmals möglich, LEDs mit hoher Effizienz herzustellen, die auf einer kurzweligen emittierenden Diode basieren, die mehrere Leuchtstoffe anregt.

Tabelle 1

Blau emittierende Leuchtstoffe

5 (Ca,Sr,Ba)₅(PO₄)₃(F,Cl):Eu²⁺ jedoch nicht Sr in Alleinstellung mit Cl allein
 (Ca,Ba,Sr)₃MgSi₂O₈:Eu²⁺
 Ba₅SiO₄Br₆:Eu²⁺
 Ba_{1,29}A₁₂O_{19,29}:Eu²⁺
 10 YSiO₂N:Ce³⁺
 (Sr,Ba)₂Al₆O₁₁:Eu²⁺
 (Ba,Sr)₂(Mg,Ca)BO₃:Eu²⁺
 CaF₂:Eu²⁺
 Ba_{0,57}Eu_{0,09}O_{0,34}Al_{11,11}O₁₇:Eu²⁺
 15 SrMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ sowie (Ba,Sr)MgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ jedoch nicht Ba in Alleinstellung;
 (Ca,Sr)(La,Y)S₄:Ce³⁺

Tabelle 2

Grün. (und Blau rün) emittierende Leuchtstoffe

SrAl₂O₄:Eu²⁺
 (Sc,Y,Gd,Lu)BO₃:Ce³⁺,Tb³⁺ jedoch nicht Y in Alleinstellung
 (Y,Gd,Lu)₂SiO₅:Ce³⁺,Tb³⁺
 (Zn,Mg,Ca,Sr,Ba)(Al,Ga,In)S₄:Eu²⁺,Mn²⁺ nur in koaktiver Form
 (Zn,Mg,Ca,Sr,Ba)(Al,Ga,In)S₄:Ce³⁺,Tb³⁺
 SrBaSiO₄:Eu²⁺
 Ba_{0,82}A₁₂O_{18,82}:Eu²⁺
 Ba_{0,82}A₁₂O_{18,82}:Eu²⁺,Mn²⁺
 Y₅(SiO₄)₃N:Ce³⁺
 Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂:Eu²⁺
 Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺
 BaMgAl₁₀O₁₇:Ce³⁺,Tb³⁺,Eu³⁺
 Strontiumborophosphate:Eu²⁺
 Sr₂P₂O₇:Eu²⁺,Tb³⁺
 BaSi₂O₅:Eu²⁺
 40 (Ca,Ba,Ca)₃MgSi₂O₈:Eu²⁺,Mn²⁺

Tabelle 3

Rot (Orangerot bis Tiefrot) emittierende Leuchtstoffe

45 (Y,Gd,La,Lu)₂O₂S(Se,Te):Eu³⁺ wobei die Lanthanidenstelle nicht von Y allein besetzt ist.
 (Y,La,Gd,Lu)₂O₂(S,Se,Te):Eu³⁺,Bi³⁺, wobei die Lanthanidenstelle nicht von Y allein besetzt ist.
 50 (Y,La,Gd,Lu)₂(W,Mo,Te)O₆:Eu³⁺
 (Y,La,Gd,Lu)₂(W,Mo,Te)O₆:Eu³⁺,Bi³⁺
 (Zn,Cd)S:Ag⁺
 Mg₂₈Ge_{7,5}O₃₈F₁₀:Mn⁴⁺
 Sr₂P₂O₇:Eu²⁺,Mn²⁺

Beschreibung von Ausführungsbeispielen

[0020] Bei einer weißen LED wird ein Aufbau ähnlich wie im Stand der Technik beschrieben verwendet (siehe vorne). Für eine LED auf Basis RGB wird als UV-Diode (primäre Strahlungsquelle) bevorzugt GaN oder GaN oder GaNAlN verwendet. Beispielsweise hat sie eine Peakwellenlänge von 400 nm und eine Halbwertsbreite von 50 nm. Das Diodensubstrat wurde mit einer Suspension aus drei Leuchtstoffen, je einer ausgewählt aus den Tabellen 1 bis 3, beschichtet und bei etwa 200°C eingearbeitet. Damit wird eine Farbwiedergabe von typisch 90 erzielt.

[0021] In einer anderen Ausführungsform wird als pri-

märe Strahlungsquelle ein GaInN-Chip mit Peakemission bei 425 nm und eine Halbwertsbreite von 25 nm verwendet. Der erste Konversions-Leuchtstoff ist aus Tab. 1 ausgewählt. Der zweite Leuchtstoff ist das an sich bekannte YAG:Ce.

Patentansprüche

1. Lumineszenz-Konversions-LED, die primär Strahlung im Bereich zwischen 370 bis 430 nm des optischen Spektralbereichs emittiert (Peakwellenlänge), wobei diese Strahlung unter Zuhilfenahme mindestens eines Leuchtstoffs aus einer der drei Tabellen 1 bis 3 in längerwellige, sichtbare Strahlung konvertiert wird.
2. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die LED weiße Strahlung emittiert unter Verwendung von drei Leuchtstoffen, je einer aus den drei Tabellen.
3. LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als primäre Strahlungsquelle eine LED auf Basis von Ga_(In,Al)N verwendet wird.